

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

20 Offenlegungsschrift
10 DE 195 45 896 A 1

61 Int. Cl.⁸:
C 08 L 23/02
C 08 J 5/18
C 08 K 5/18
C 08 K 3/10
B 32 B 27/32
B 32 B 27/18
A 01 G 13/02
A 01 G 8/22

21 Aktenzeichen: 195 45 896.6
22 Anmeldetag: 8. 12. 85
43 Offenlegungstag: 13. 8. 98

DE 195 45 896 A 1

// C08L 23/04 (C08K 5/16, 5:3435, 5:3492, 5:3467, 5:357) (C08K 3/10, 3:24, 3:26, 3:16, 3:28, 3:30, 3:32, 3:34, 3:38, 5:098)
C08K 5/13, 3/06, C12C 1/00, A23L 1/186, 1/202

30 Unionspriorität: 32 33 31
09.12.94 JP 306028/94
71 Anmelder:
Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka, JP
74 Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

72 Erfinder:
Kotani, Kozo, Toyonaka, JP; Sakaya, Taiichi,
Takatsuki, JP; Negawa, Hideo, Shiga, JP;
Nakagahara, Makoto, Takatsuki, JP; Kudo, Aki,
Ibaraki, JP

64 Polyolefinharzabdeckfolie und ihre Verwendung zur Aufzucht von Pflanzen
67 Eine Polyolefinharzabdeckfolie, umfassend ein Polyolefinharz, eine gehinderte Aminverbindung, eine Hydrotalkitverbindung und ein UV-Absorptionsmittel, die als Abdeckfolie eines Gewächshauses oder Tunnels für geschützten Gartenbau verwendet wird und nicht durch einen in das Gewächshaus oder den Tunnel zur Behandlung der Erde und/oder Pflanzen gesprühten anorganischen Schwefelwirkstoff zersetzt wird.

DE 195 45 896 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyolefinharzabdeckfolie, die durch anorganischen Schwefel, der zur Behandlung von Erde und/oder Pflanzen verwendet wird, nicht zerstört wird, ein Verfahren für mindestens einmalige Behandlung von Erde und/oder Pflanzen in einem Gewächshaus oder Tunnel für geschützten Gartenbau mit anorganischem Schwefel und ein Verfahren zur Aufzucht von Pflanzen in einem Gewächshaus oder Tunnel für geschützten Gartenbau, umfassend eine solche Behandlung der Erde und/oder Pflanzen.

Bis jetzt werden als landwirtschaftliche Abdeckfolie zur Verwendung als Material für ein Gewächshaus oder einen Tunnel beim geschützten Gartenbau und im Gartenbau hauptsächlich Polyvinylchloridfolien, Polyolefinharzfolien (z. B. Polyethylenfolien) oder Ethylen-Essigsäurevinylester-Copolymerfolien verwendet. Insbesondere werden in Japan Polyvinylchloridfolien in einem weiten Bereich als Abdeckung verwendet.

Zweck des geschützten Gartenbaus ist, das Pflanzen und Wachsen von Feldfrüchten in einer Saison zu ermöglichen, wenn die Aufzucht im Freien unmöglich ist, oder um die Ertragsfähigkeit der Feldfrüchte in einer Saison zu erhöhen, wenn die Ertragsfähigkeit gering ist, indem man die Aufzuchtatmosphäre für Feldfrüchte künstlich regelt, wobei eine Atmosphäre erzeugt wird, die für die Feldfrüchte geeignet ist. Dabei ist es erforderlich, eine Produktionsatmosphäre einzustellen, indem man die Beziehungen der atmosphärischen Bedingungen (z. B. Lichtmenge, Temperatur, Feuchtigkeit, Konzentration an Kohlendioxid, Wassermenge und Art des Bodens) zur Wachstumseigenschaft der Feldfrüchte unter Erwägen der wirtschaftlichen Effizienz herausfindet.

Die für ein Abdeckmaterial erforderlichen Eigenschaften, die für die Erzeugung eines künstlichen Raums, genauer eine Produktionseinrichtung, unbedingt erforderlich sind, variieren mit den Aufgaben seiner Verwendungen, Anwendungen und auch der Art der Pflanzen. Zum Beispiel schließen die für eine Abdeckfolie, die als Hauptabdeckmaterial eines Gewächshauses oder Tunnels oder eines in dem Haus oder Tunnel verwendeten Isolationsvorhangs verwendet wird, erforderlichen Haupteigenschaften Witterungsbeständigkeit (die Eigenschaft, eine Außenverwendung unter Aussetzen an Sonnenlicht für lange Zeit auszuhalten), eine Antihafteigenschaft (die Eigenschaft, eine Verschlechterung der Transparenz zu verhindern, die durch das Bedecken der Innenoberfläche der Folie mit durch Kondensation wegen der hohen Luftfeuchtigkeit im Haus oder Tunnel gebildeten Wassertropfchen verursacht wird), Eigenschaft der Wärmerückhaltung (eine Eigenschaft, die Temperatur in der Einrichtung bei der Nacht hoch zu halten) und Lichtdurchlässigkeit (Transparenz) ein.

Mit der Zunahme des öffentlichen Interesses am globalen Umweltschutz zogen Polyolefinharzfolien, die ohne Erzeugung von schädlichem Gas vollständig verbrannt werden können, mehr Aufmerksamkeit auf sich als Polyvinylchloridfolien, die Chlorwasserstoffgas erzeugen, wenn ihr Abfall verbrannt wird.

Zusätzlich weisen Polyolefinharzfolien bessere mechanische Eigenschaften (z. B. Zugfestigkeit und Kältebeständigkeit), Witterungsbeständigkeit und Hitzestabilität gegenüber der Polyvinylchloridfolie auf. Deshalb wurde die zum Aufbau eines Gewächshauses oder Tunnels zu verwendende Abdeckfolie von Polyvinylchloridfolien auf Polyolefinharzfolien umgestellt.

Es wurde festgestellt, daß die Polyolefinharzabdeckfolien, die in diesen Jahren weit verbreitet waren, nachdem sie über das Gewächshaus oder den Tunnel gebräitet werden, unter starker Verschlechterung der Haltbarkeit leiden, die durch Agrochemikalien bewirkt wird. JP-A-175072/1988 offenbart eine landwirtschaftliche Folie, umfassend ein thermoplastisches Harz, das eine gehinderte Aminverbindung und eine Hydrotalkitverbindung enthält, um der Folie Beständigkeit gegen Agrochemikalien, wie organische Schwefelverbindungen, organische Chlorverbindungen oder organische Phosphorverbindungen, zu verleihen.

In diesen Jahren wurden mit steigendem Trend der Verminderung der Menge an Agrochemikalien klassischer anorganischer Schwefel, wie Calcium-Polysulfid, Schwefelpulver, hydratisierter Schwefel oder Schwefelräuchermittel in steigenden Mengen verwendet, was die Vorliebe des Verbrauchers für Sicherheit und Natur widerspiegelt.

Wie bei der Verwendung organischer Agrochemikalien verschlechtert die Verwendung solcher anorganischer Schwefelwirkstoffe häufig die Witterungsbeständigkeit der landwirtschaftlichen Polyolefinharzabdeckfolien und die landwirtschaftliche Folie der JP-A-175072/1988 behält nicht notwendigerweise ausreichende Witterungsbeständigkeit bei, wenn anorganischer Schwefel verwendet wird.

Im Obstbau entstehen, wenn die Folie durch Zersetzung während wichtiger Kulturzeiträume bricht, wie in der Zeit, in der sie Früchte tragen, ein ernstes Problem, da Obstbäume mehrjährige Pflanzen sind.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, eine Polyolefinharzfolie bereitzustellen, die aus einem umweltfreundlichen Polyolefinharz hergestellt ist und als Abdeckfolie eines Gewächshauses oder Tunnels für geschützten Gartenbau geeignet ist, bei dem anorganischer Schwefel mit abnehmender Menge organischer Agrochemikalien verwendet wird.

Gemäß einem ersten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung wird eine Polyolefinharzabdeckfolie, umfassend ein Polyolefinharz, eine gehinderte Aminverbindung, eine Hydrotalkitverbindung und ein UV-Absorptionsmittel, die vorzugsweise zum Aufbau eines Gewächshauses oder Tunnels im geschützten Gartenbau verwendet wird, bei dem Erde und/oder Pflanzen mit anorganischem Schwefel behandelt werden, und ihre Verwendung als landwirtschaftliche Abdeckfolie bereitgestellt.

Gemäß einem zweiten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Behandlung von Erde und/oder Pflanzen mit anorganischem Schwefel in einem Gewächshaus oder Tunnel für geschützten Gartenbau bereitgestellt, die mit der vorstehenden Abdeckfolie bedeckt sind.

Gemäß einem dritten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Aufzucht von Pflanzen in einem Gewächshaus oder Tunnel für geschützten Gartenbau bereitgestellt, die mit der vorstehenden Abdeckfolie bedeckt sind.

Bevorzugte Beispiele der bei der vorliegenden Erfindung zu verwendenden gehinderten Aminverbindung sind 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinderivate, die vorzugsweise ein Molekulargewicht von 250 oder mehr und einen Substi-

tuenten in der 4-Stellung aufweisen. Beispiele des Substituenten in der 4-Stellung sind Carbonsäurereste, Alkoxyreste und Alkylaminoreste. Der Piperidinring kann einen Alkylrest am Stickstoffatom aufweisen. Besondere Beispiele der gehinderten Aminverbindung sind folgende Verbindungen (1) bis (22):

5

10

15

20

25

30

35

40

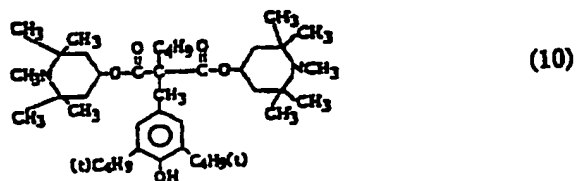
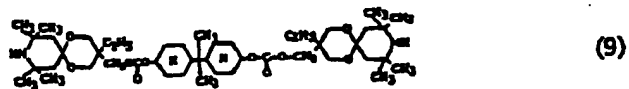
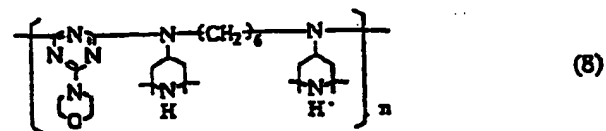
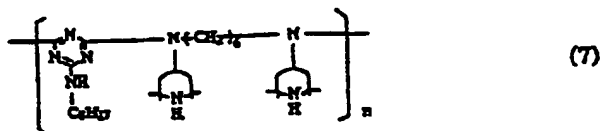
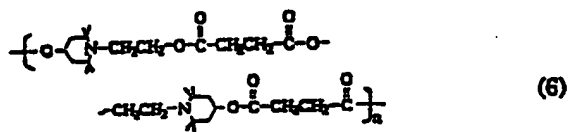
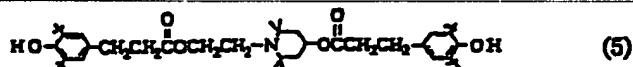
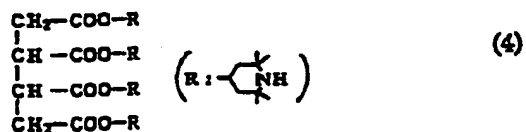
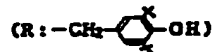
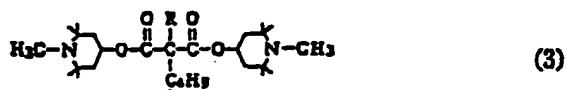
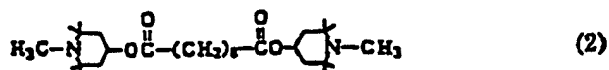
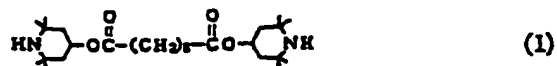
45

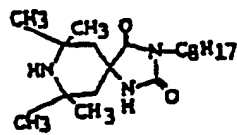
50

55

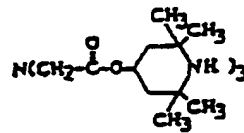
60

65

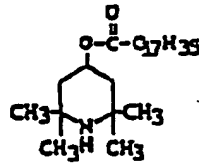




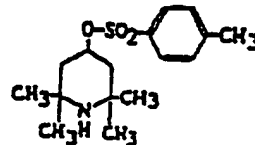
(11)



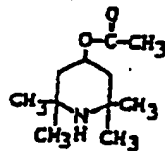
(14)



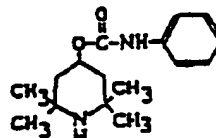
(12)



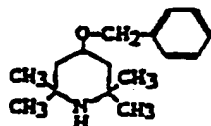
(15)



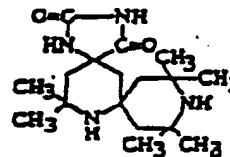
(13)



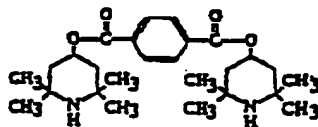
(16)



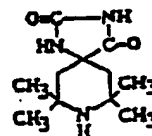
(17)



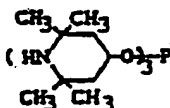
(20)



(18)



(21)



(19)



(22)

Die Menge der gehinderten Aminverbindung beträgt in bezug auf die Witterungsbeständigkeit der Abdeckfolie vorzugsweise mindestens 0,02 Gew.-%, stärker bevorzugt mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyolefinharzabdeckfolie. In bezug auf das Aussehen der Abdeckfolie und Unterdrückung des Ausblühens beträgt die Menge der gehinderten Aminverbindung vorzugsweise 5 Gew.-% oder weniger, stärker bevorzugt 2 Gew.-% oder weniger.

Die gehinderten Aminverbindungen können unabhängig oder in einem Gemisch von zwei oder mehreren verwendet werden.

Unter den vorstehend veranschaulichten gehinderten Aminverbindungen sind die Verbindungen der Formeln (6), (7) und (8) in bezug auf die Witterungsbeständigkeit und das Aussehen der erhaltenen Abdeckfolie bevorzugt.

Ein Beispiel der Hydrotalkitverbindung ist eine Verbindung der Formel (I):



in der M^{2+} ein zweiwertiges Metallion, ausgewählt aus Magnesium, Calcium und Zink ist, x eine Zahl ist, die

größer als 0 und kleiner als 0,5 ist, m eine Zahl von 0 bis 2 ist und Aⁿ ein n-wertiges Anion ist.

Das n-wertige Anion ist nicht eingeschränkt und bevorzugte Beispiele sind Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, SiO₃²⁻, HPO₄³⁻, HBO₄³⁻, PO₄³⁻, Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻, CH₃COO⁻, C₆H₄(OH)COO⁻, (COO)₂²⁻, das Terephthalat- und Naphthalinsulfonation.

5 Besondere Beispiele der Hydrotalkitverbindung sind natürlicher Hydrotalkit (Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)₂(CO₃)_{0,125}·0,5H₂O), und synthetischer Hydrotalkit (Mg_{0,69}Al_{0,31}(OH)₂(CO₃)_{0,15}·0,54H₂O, z. B. das Handelsprodukt, DHT-4A, hergestellt von KYOWA Chemical Industries, Ltd.).

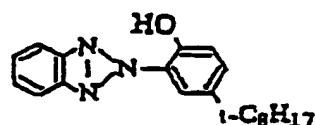
Die Menge der Hydrotalkitverbindung beträgt in bezug auf die Verbesserung der Witterungsbeständigkeit der Abdeckfolie vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, stärker bevorzugt mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf
10 das Gesamtgewicht der Abdeckfolie. In bezug auf die Transparenz und Festigkeit der Abdeckfolie beträgt die Menge der Hydrotalkitverbindung vorzugsweise 25 Gew.-% oder weniger, stärker bevorzugt 10 Gew.-% oder weniger.

Die durchschnittliche Teilchengröße der Hydrotalkitverbindung ist in bezug auf die Transparenz der Abdeckfolie vorzugsweise 5 nm oder kleiner, stärker bevorzugt 0,05 bis 2 µm.

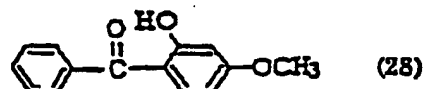
15 Die Hydrotalkitverbindung kann mit einer höheren Fettsäure oder einem Alkalimetallsalz einer höheren Fettsäure oberflächenbehandelt werden, um ihre Dispergierbarkeit im Harz zu verbessern.

Beispiele des UV-Absorptionsmittels sind Benzophenon-UV-Absorptionsmittel, Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel, Benzoat-UV-Absorptionsmittel und Cyanacrylat-UV-Absorptionsmittel.

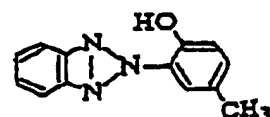
20 Besondere Beispiele solcher UV-Absorptionsmittel sind die folgenden Verbindungen der Formeln (23) bis (31):



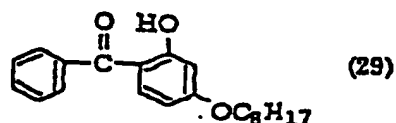
(23)



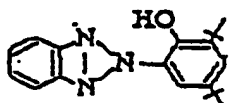
(28)



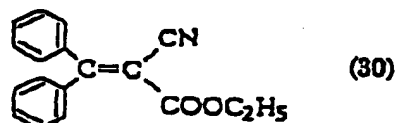
(24)



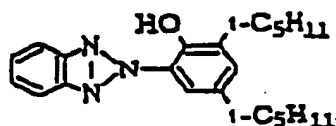
(29)



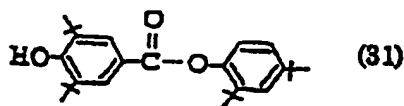
(25)



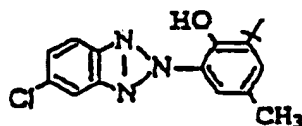
(30)



(26)



(31)



(27)

Die Menge des UV-Absorptionsmittels beträgt in bezug auf die Verbesserung der Witterungsbeständigkeit der Folie mindestens 0,01 Gew.-%, stärker bevorzugt mindestens 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Abdeckfolie. In bezug auf das Aussehen der Abdeckfolie, insbesondere der Unterdrückung des Ausblühens, beträgt die Menge des UV-Absorptionsmittels vorzugsweise 3 Gew.-% oder weniger, stärker bevorzugt 1 Gew.-% oder weniger.

Die UV-Absorptionsmittel können unabhängig oder in einem Gemisch von zwei oder mehreren verwendet werden.

65 Beispiele des bei der vorliegenden Erfindung zu verwendenden Polyolefinharzes sind Homopolymere von Ethylen oder einem α-Olefin mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen (z. B. Polyethylen und Polypropylen), Copolymere von Ethylen mit einem α-Olefin mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen (z. B. Ethylen/Propylen-Copolymere, Ethylen/Buten-1-Copolymere, Ethylen/4-Methyl-1-penten-Copolymere, Ethylen/Hexen-Copolymere und Ethylen/Oc-

ten-Copolymere) sowie Ethylen und andere Monomere mit einem polaren Vinylrest umfassende Copolymere (z. B. Ethylen/Essigsäurevinylester-Copolymere, Ethylen/Acrylsäure-Copolymere, Ethylen/Methacrylsäuremethylester-Copolymere, Ethylen Essigsäurevinylester/Methacrylsäuremethylester-Copolymere und Ionomerharze).

Unter diesen Harzen sind Polyethylen, insbesondere ein Polyethylen niedriger Dichte mit einer Dichte von 0,93 g/cm³ oder weniger, die Ethylen/ α -Olefin-Copolymere und die Ethylen/Essigsäurevinylester-Copolymere, die 30 Gew.-% oder weniger Essigsäurevinylester enthalten, bevorzugt, da sie ausgezeichnet in der Transparenz und Biegsamkeit sind und wirtschaftliche Folien bereitstellen können.

Die Dicke der erfindungsgemäßen Polyolefinharzabdeckfolie beträgt in bezug auf die Festigkeit der Abdeckfolie vorzugsweise mindestens 0,02 mm. In bezug auf Verbindbarkeit und Abdeckverarbeitbarkeit der Folie beträgt die Dicke vorzugsweise 0,3 mm oder weniger. Stärker bevorzugt beträgt die Dicke 0,03 bis 0,2 mm.

Das Polyolefinharz der Abdeckfolie kann ein oder mehrere Zusätze, wie ein Antihafmittel, einen Hitzestabilisator, ein Mittel für Witterungsbeständigkeit, einen Füllstoff, einen Antinebelbildner, ein Gleitmittel und einen Farbstoff enthalten, soweit die Aufgaben der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt werden.

Das Antihafmittel wird zum Polyolefinharz gegeben, um das Phänomen zu verhindern, daß die Transparenz der Folie durch Überziehen der Innenoberfläche der Folie mit durch Kondensation gebildeten feinen Wassertropfchen verschlechtert wird, und schließt ein festes und ein bei Umgebungstemperatur (23°C) flüssiges Antihafmittel ein. Beispiele des festen Antihafmittels sind nichtionische grenzflächenaktive Mittel, wie grenzflächenaktive Sorbitanfettsäuremittel (z. B. Monostearinsäuresorbitanester, Monopalmitinsäuresorbitanester und Monobehensäuresorbitanester), Glycerinfettsäureester (z. B. Monolaurinsäureglycerinester, Monopalmitinsäureglycerinester, Monostearinsäureglycerinester, Distearinsäurediglycerinester und Monostearinsäuretriglycerinester), grenzflächenaktive Mittel auf Polyethylenglycolbasis (z. B. Polyethylenglycolmonopalmitat und Polyethylenglycolmonostearat), Addukte von Alkylphenolen mit Alkylenoxiden und Ester von organischen Säuren mit Sorbitan/Glycerinkondensaten. Beispiele des flüssigen Antihafmittels sind Glycerinfettsäureester (z. B. Monoölsäureglycerinester, Monoölsäurediglycerinester, Sesquiölsäurediglycerinester, Monoölsäuretetraglycerinester, Monoölsäurehexaglycerinester, Pentaölsäureglycerinester, Pentaölsäurediglycerinester, Pentaölsäuretetraglycerinester, Pentaölsäurehexaglycerinester, Monolaurinsäuretetraglycerinester und Monolaurinsäurehexaglycerinester) und Sorbitanfettsäureester (z. B. Monoölsäuresorbitanester, Diölsäuresorbitanester und Pentaölsäuresorbitanester).

Beispiele des Antinebelbildners sind Fluorverbindungen mit einem Perfluoralkylrest und ω -Hydrofluoralkylrest, insbesondere fluorhaltige grenzflächenaktive Mittel und Siliciumverbindungen mit einem Alkylsiloxanrest, insbesondere siliciumhaltige grenzflächenaktive Mittel.

Beispiele der Hitzestabilisatoren sind gehinderte Phenolverbindungen (z. B. 2,6-Dialkylphenylderivate und 2-Alkylphenolderivate), Schwefelverbindungen mit einer Thiolbindung oder einer Thioetherbindung einschließlich einem zweiwertigen Schwefelatom und Phosphitester mit einem dreiwertigen Phosphoratom.

Beispiele des Mittels für Witterungsbeständigkeit sind Nickelverbindungen.

Beispiele des Füllstoffs sind Magnesiumoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Titanoxid, Lithiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Calciumsulfat, Zinksulfat, Aluminiumsulfat, Lithiumphosphat, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumsilicat, Calciumsilicat, Aluminiumsilicat, Titansilicat, Natriumaluminat, Kaliumaluminat, Calciumaluminat, Natriumaluminosilicat, Kaliumaluminosilicat, Calciumaluminosilicat, Kaolin, Talkum und Ton.

Die erfindungsgemäße Polyolefinharzabdeckfolie kann eine Einschichtfolie oder eine Mehrschichtfolie mit zwei oder mehr laminierten Schichten sein. Bei der Mehrschichtfolie kann jede Schicht das Polyolefinharz und mindestens eine gehinderte Aminverbindung, Hydrotalkitverbindung und ein UV-Absorptionsmittel umfassen. Die Arten der Harze und Zusätze in den Schichten können gleich oder verschieden sein.

Vorzugsweise wird eine Mehrschichtfolie der drei-Arten-drei-Schichten-Struktur oder zwei-Arten-drei-Schichten-Struktur verwendet.

Eine zur Außenseite der Vorrichtungen zeigende Schicht kann einer Staubbeständigkeitsbehandlung unterzogen werden, während eine zur Innenseite der Vorrichtungen zeigende Schicht einer Antihafbehandlung und/oder einer Antinebelbildungsbehandlung unterzogen werden kann. Eine Innenschicht kann einen Wärmeisolator, wie einen einen anorganischen Füllstoff umfassenden Wärmeisolator, enthalten.

Um Antihafteigenschaft zu verleihen, kann zusätzlich zu dem Vermischen mit dem vorstehenden Antihafmittel eine Antinebelbildungsbeschichtung (eine Antihafbeschichtung) auf mindestens der zur Innenseite der Vorrichtungen zeigenden Schicht erzeugt werden.

Beispiele der Antinebelbildungsbeschichtung sind ein Beschichtungsfilm aus einem anorganischen Oxidsol, wie kolloidales Siliciumdioxid und kolloidales Aluminiumoxid, offenbart in den JP-B-32668/1974 und 11348/1975, ein Beschichtungsfilm aus einem Gemisch eines solchen anorganischen Oxidsols und einer organischen Verbindung (z. B. ein grenzflächenaktives Mittel oder ein Harz), offenbart in JP-B-Nr. 45432/1988, 45717/1988 und 2158/1989 und JP-B-Nr. 207643/1991, ein Beschichtungsfilm, gebildet aus einer ein grenzflächenaktives Mittel umfassenden Flüssigkeit und ein Film eines hydrophilen Harzes (z. B. Polyvinylalkohol, Polysaccharide und Polyacrylsäure).

Die Antinebelbildungsbeschichtung kann durch Beschichten oder Laminieren eines getrennt gebildeten Films der Antihafbeschichtung auf der Polyolefinlaminatefolie gebildet werden. Das Beschichtungsverfahren ist nicht entscheidend. Zwei oder mehrere Antinebelbildungsbeschichtungen können gebildet werden.

Die erfindungsgemäße Polyolefinharzabdeckfolie kann wie folgt hergestellt werden:

Mit dem Polyolefinharz werden festgelegte Mengen der gehinderten Aminverbindung, der Hydrotalkitverbindung und des UV-Absorptionsmittels und der gegebenenfalls vorhandenen Zusätze, wie das Antihafmittel,

der Hitzestabilisator und das Mittel für Witterungsbeständigkeit unter Verwendung einer herkömmlichen Misch- und Knetapparatur, wie einem Bandmischer, Supermischer, Banbury-Mischer und einem Ein- oder Doppelschneckenextruder vermischt. Dann wird das Gemisch in üblicher Weise zu einer Folie geformt, beispielsweise durch T-Düsen-Extrusion oder Folienblasen.

- 5 Die erfindungsgemäße Polyolefinharzabdeckfolie wird vorzugsweise als Abdeckung eines im geschützten Gartenbau verwendeten Gewächshauses oder Tunnels verwendet.

Das Gewächshaus oder der Tunnel für geschützten Gartenbau wird von Landwirten mit der erfindungsgemäßen Polyolefinharzabdeckfolie bedeckt. Wenn ein Innenvorhang in dem Haus oder Tunnel bereitgestellt wird, kann er aus der erfindungsgemäßen Polyolefinharzfolie hergestellt werden.

- 10 Beispiele des anorganischen Schwefels sind Calcium-Polysulfid, Schwefelpulver, hydratisierter Schwefel, Schwefelräuchermittel und Aerosole aus Calciumpolysulfidlösung. Sie werden hauptsächlich als Bakterizide oder Insektizide zur Behandlung von Erde und/oder Pflanzen verwendet, wie im "AGROCHEMICAL HANDBOOK-1985", herausgegeben von AGROCHEMICAL HANDBOOK-1985 EDITORIAL COMMITTEE (veröffentlicht von NIPPON SHOKUBUTSU BOUEKI KYOKAI, 1985) beschrieben, wonach angenommen wird, daß als Bakterizide feine Schwefelteilchen, die aus den anorganischen Schwefeln gebildet werden, als bakterizide Bestandteile dienen. Ihr Wirkungsmechanismus soll auf der Blockierung des Elektronenübertragungssystems eines pathogenen Pilzes durch die Einzelsubstanz Schwefel basieren, wobei die ATP-Synthese im Pilz gehemmt und der Pilz getötet wird. Die Anwendung von Schwefel als Bakterizid begann mit der Verwendung von Calcium-Polysulfid in Frankreich im Jahr 1851. Als Wirkungsspektren weist er bakterizide Wirkungen gegen Rost und pulverigen Mehltau und insektizide Wirkungen gegen Spinnmilben und Schildläuse auf. Er wird häufig auf Obstbäume, wie Apfel, Dattelpflaume, Edelkastanie, Birne, Pfirsich, Weintrauben und Orange sowie auch Erdbeere, Melone, Wassermelone, Gurke, Gemüse, Hopfen, Weizen, Rosen, Chrysanthemen, Zuckererbse, Tee, Ananas, Maulbeere und Rasen aufgebracht. Das HANDBOOK beschreibt seine Anwendungen und Verfahren der Verwendung im einzelnen.

- 25 Bei der vorliegenden Erfindung soll die Behandlung der Erde und/oder Pflanzen mit dem anorganischen Schwefel das Versprühen des anorganischen Schwefels mindestens einmal im vorstehend erläuterten Gewächshaus oder Tunnel für geschützten Gartenbau, das mit der erfindungsgemäßen Polyolefinharzabdeckfolie bedeckt ist, bedeuten. Der anorganische Schwefel kann vor oder nach Beginn der Aufzucht der Pflanzen versprüht werden. Das Verfahren und die Sprühmenge des anorganischen Schwefels können die gleichen wie herkömmlich verwendet sein. Ein typisches Verfahren und die Menge sind im vorstehenden AGROCHEMICAL HANDBOOK-1985 beschrieben.

Gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt das Verfahren zur Aufzucht der Pflanzen im Gewächshaus oder Tunnel für geschützten Gartenbau mindestens einmal die Behandlung der Erde und/oder Pflanzen mit anorganischem Schwefel im Gewächshaus oder Tunnel für geschützten Gartenbau, die mit der erfindungsgemäßen Polyolefinabdeckfolie bedeckt sind.

35 Beispiele der Pflanzen sind Obstbäume, wie Apfel, Dattelpflaume, Birne, Pfirsich, Weintraube und Orange sowie Erdbeere, Melone, Wassermelone, Gurke, Gemüse, Rose, Chrysantheme oder andere Blumen.

Bevorzugte Beispiele des anorganischen Schwefels sind der vorstehend beschriebene Calcium-Polysulfid, hydratisierter Schwefelwirkstoff und Schwefelräuchermittel.

- 40 Der anorganische Schwefel wird zur Verminderung der Zahl der Spritzmittel aus organischen Agrochemikalien verwendet.

Insbesondere ist das Beräuchern mit Schwefel durch elektrisches Erhitzen bei der Verminderung der Menge an organischen Agrochemikalien bei der Züchtung von Rosen (pulveriger Mehltau oder Spinnmilben), Erdbeere (pulveriger Mehltau, Spinnmilben oder Graurost) und Chrysanthemen (weißer Rost) sehr wirksam. Ferner wird Calcium-Polysulfid vorzugsweise bei der Kultur von Obstbäumen, wie Dattelpflaume, Weintraube und Orange verwendet.

Wirkungen der Erfindung

- 50 Wenn die erfindungsgemäße Polyolefinharzabdeckfolie als Abdeckmaterial eines Gewächshauses oder Tunnels zur Aufzucht von Pflanzen verwendet wird, leidet sie kaum unter der Verschlechterung der Witterungsbeständigkeit, die normalerweise durch anorganischen Schwefel verursacht wird, der im Gewächshaus oder Tunnel versprüht wird, um Erde und/oder Pflanzen zu behandeln und die Mengen der in dem Gewächshaus oder Tunnel zu verwendenden organischen Agrochemikalien vermindern zu können.

- 55 Im Obstbau entstehen, wenn die Folie durch Zersetzung während wichtiger Kulturzeiträume, wie der Zeit, in der sie Früchte tragen, bricht, ein sehr ernstes Problem, da Obstbäume mehrjährige Pflanzen sind. Wenn die erfindungsgemäße Polyolefinharzabdeckfolie verwendet wird, können die Pflanzen für einen langen Zeitraum stabil kultiviert werden. Zusätzlich ermöglicht die vorliegende Erfindung die Züchtung von z. B. Erdbeeren, Melonen, Wassermelonen, Gurken, Rosen, Topfpflanzen und Farnen unter Verminderung der Menge an organischen Agrochemikalien durch elektrische Heizberäucherung mit Schwefel.

Zusätzlich kann die erfindungsgemäße Polyolefinharzabdeckfolie als Mälzereifolie verwendet werden.

Beispiele

- 60 Die vorliegende Erfindung wird im einzelnen durch die folgenden Beispiele erläutert, die den Bereich der vorliegenden Erfindung in keiner Weise einschränken.

Der Witterungstest wurde wie folgt durchgeführt:

Ein Teststück einer Folie in Form eines JIS Nr. 1 Dumbbells wurde 24 Stunden in Calcium-Polysulfid getaucht

(eine 27,5%ige wäßrige Lösung von Calciumpolysulfid, hergestellt von HOKKO Chemical Industries, Ltd.), der mit dem 7fachen Volumen an Wasser verdünnt war, gefolgt von Waschen mit Wasser und Trocknen. Das Teststück wurde in einem Sunshine Weather-O-Meßgerät (hergestellt von SUGA TEST INSTRUMENTS CO., LTD.) bei einer Temperatur der schwarzen Platte von 63°C für verschiedene Zeiträume gealtert.

Dann wurde das gealterte Teststück einem Zugtest (AUTOGRAPH DDS 100, hergestellt von SHIMADZU CORPORATION) unterzogen, um die Dehnung (%) zu messen, und die Witterungstestzeit, bei der die Dehnung auf die Hälfte von der des nicht gealterten Teststücks abgenommen hatte (Halbwertszeit der Witterungsbeständigkeit), wurde aufgezeichnet. Die Halbwertszeit ist umso größer, je besser die Witterungsbeständigkeit ist. Ein hinnehmbarer Wert bei diesem Test beträgt 1000 Stunden Halbwertszeit der Witterungsbeständigkeit.

Die Dehnung (%) wurde gemäß folgender Formel berechnet:

Dehnung (%) = $\frac{[(\text{Abstand zwischen den Prüfstandsmarkierungen (mm) beim Bruch} - \text{Abstand zwischen den Prüfstandsmarkierungen (mm) vor dem Zugtest}) \times 100]}{(\text{Abstand zwischen den Prüfstandsmarkierungen (mm) vor dem Zugtest})}$

Beispiel 1

Zu einem Ethylen(Essigsäurevinylester-Copolymer (EVATATE H 2020, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd., Gehalt an Essigsäurevinylester: 15 Gew.-%) wurden 0,6 Gew.-% einer gehinderten Aminverbindung (A) (TINUVIN 622-LD, hergestellt von Ciba-Geigy), 8,0 Gew.-% einer Hydrotalkitverbindung (DHT 4A, hergestellt von KYOWA Chemical Industries, Ltd.), 0,1 Gew.-% eines UV-Absorptionsmittels (SUMISORB 130, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 0,1 Gew.-% eines Antioxidationsmittels (R) (Warenzeichen: IRGANOX 1010, hergestellt von Ciba-Geigy), 1,4 Gew.-% Monostearinsäuremonoglycerinester und 0,6 Gew.-% Distearinsäurediglycerinester als Antinebelbildner und 0,2 Gew.-% Stearinsäureamid als Gleitmittel (jeweils Gew.-%, bezogen auf die gesamte Harzmasse) gegeben und 5 Minuten bei 130°C mit einem Banbury-Mischer geknetet. Dann wurde das Gemisch mit einem Granulator zerkleinert, wobei Pellets der Masse erhalten wurden. Diese Masse wird als "Harzmasse (1)" bezeichnet.

Getrennt wurden zu einem Ethylen-Essigsäurevinylester-Copolymer (EVATATE D 2011, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd., Gehalt an Essigsäurevinylester: 5 Gew.-%) 0,6 Gew.-% der gehinderten Aminverbindung (A), 0,1 Gew.-% eines UV-Absorptionsmittels (SUMISORB 130, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 0,1 Gew.-% des Antioxidationsmittels (R), 1,4 Gew.-% Monostearinsäuremonoglycerinester und 0,6 Gew.-% Distearinsäurediglycerinester als Antinebelbildner und 0,2 Gew.-% Stearinsäureamid als Gleitmittel (jeweils Gew.-%, bezogen auf die gesamte Harzmasse) gegeben und 5 Minuten bei 130°C mit einem Banbury-Mischer geknetet. Dann wurde das Gemisch mit einem Granulator zerkleinert, wobei Pellets der Masse erhalten wurden. Diese Masse wird als "Harzmasse (2)" bezeichnet.

Unter Verwendung der Harzmasse (1) als Masse einer Zwischenschicht und der Harzmasse (2) als Masse für die Außenschichten wurde mit einer Folien-Blasvorrichtung eine laminierte Folie, umfassend die Zwischenschicht mit einer Dicke von 60 µm und Außenschichten mit jeweils einer Dicke von 20 µm (Gesamtdicke 100 µm) hergestellt und dem Witterungstest unterzogen. Das Ergebnis ist in der Tabelle aufgeführt. Das Ergebnis war ausgezeichnet.

Beispiele 2, 3 und 4

Wie in Beispiel 1, außer daß die Zusammensetzung wie in der Tabelle gezeigt geändert wurde, wurde eine laminierte Folie hergestellt und dem Witterungstest unterzogen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt. Die Ergebnisse waren in allen Beispielen ausgezeichnet.

Beispiel 5

Wie in Beispiel 1, außer daß 0,1 Gew.-% eines fluorhaltigen grenzflächenaktiven Mittels (UNIDAIN DS 403, hergestellt von DAIKIN Industries, Ltd.) weiter zu jeder der Harzmassen (1) und (2) gegeben wurden, wurde eine laminierte Folie hergestellt und dem Witterungstest unterzogen. Die Halbwertszeit der Witterungsbeständigkeit war länger als 1000 Stunden.

Vergleichsbeispiele 1—4

Wie in Beispiel 1, außer daß die Zusammensetzung wie in der Tabelle aufgeführt geändert wurde, wurde eine laminierte Folie hergestellt und dem Witterungstest unterzogen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt. Die Ergebnisse waren bei allen Vergleichsbeispielen 1—4 schlecht.

Wenn die Teststücke nicht in die wäßrige Lösung aus Calcium-Polysulfid getaucht wurden, war außer bei Vergleichsbeispiel 3 ihre Halbwertszeit der Witterungsbeständigkeit länger als 1000 Stunden.

Beispiel 6

Unter Verwendung der Polyolefinharzabdeckfolie von Beispiel 1 als Abdeckmaterial eines Gewächshauses, dessen längere Wand nach Süden zeigte, wurden von Februar bis August 1994 in der Präfektur Shimane, Japan Trauben (DELAWARE) gezüchtet, während eine Lösung von Calcium-Polysulfid (mit dem 20fachen Volumen Wasser verdünnt) einmal im Februar in einer Menge von 100 Liter pro 991,7 m² versprüht wurde. Von der Folie auf der Südwand wurden im August Proben entnommen und wie im Witterungstest einem Zugtest unterzogen.

Zugfestigkeit und Dehnung waren beide zu mehr als 90% erhalten, und es wurde keine Zersetzung beobachtet.

Vergleichsbeispiel 5

- 5 Der gleiche Test wie bei Beispiel 5 wurde mit der Folie von Vergleichsbeispiel 1 durchgeführt. Die Folie war an Stellen, die den Rahmen des Gewächshauses berührten, gebrochen.

Beispiel 7

- 10 Unter Verwendung der Polyolefinharzabdeckfolie von Beispiel 1 als Abdeckmaterial eines Gewächshauses, dessen längere Wand nach Süden zeigte, wurden von Oktober 1993 bis Mai 1994 in der Präfektur Gifu, Japan Erdbeeren (TOYONOKA) gezüchtet, während ein Schwefelräuchermittel (SHIN KONADEN, hergestellt von TOKAI BUSSAN) durch elektrisches Erhitzen wie folgt eingesetzt wurde:

- 15 Eine Räuchermaschine wurde pro 100 m³ des Treibhauses aufgestellt und das Schwefelräuchermittel täglich 8 Stunden angewendet. Die Gesamtmenge des Schwefelräuchermittels betrug 50 g in zwei Monaten.

Im vorstehenden Zeitraum wurden pulveriger Mehltau, Graurost und Spinnmilben vollständig verhindert.

Von der Folie an der Südwand wurden im Mai Proben entnommen und dem Zugtest wie im Witterungstest unterzogen. Zugfestigkeit und Dehnung waren beide zu mehr als 90% erhalten, und es wurde keine Zersetzung beobachtet.

20

Vergleichsbeispiel 6

Der gleiche Test wie bei Beispiel 6 wurde mit der Folie von Vergleichsbeispiel 1 durchgeführt. Zugfestigkeit und Dehnung betrugen beide nur noch etwa 40%.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle

Bsp. Nr.	Zwischenschicht					Auflenschichten				Halbwertszeit der Witterungsbeständigkeit (Std.)
	Harz (Art)	Gehinderte Amine		UV-Absorptionsmittel (Gew.-%)	Anorganische Verbindung (Gew.-%)	Harz (Art)	Gehind. Amin		UV-Absorptionsmittel (Gew.-%)	Anorganische Verbindung (Gew.-%)
		A Gew.-%	B Gew.-%				A Gew.-%	B Gew.-%		
1	a	0.60	---	X (0.10)	A (8.0)	b	0.60	---	X (0.10)	---
2	c	0.60	---	Y (0.07)	A (8.0)	c	0.60	---	Y (0.07)	A (2.0)
3	a	0.35	0.45	---	A (3.0)	d	0.35	0.45	X (0.30)	A (3.0)
4	b	0.35	0.45	X (0.20)	A (3.0)	b	0.35	0.45	X (0.20)	A (3.0)
C.1	a	0.60	---	---	A (8.0)	b	0.60	---	---	---
C.2	a	0.60	---	X (0.10)	---	b	0.60	---	X (0.10)	---
C.3	a	---	---	Y (0.10)	A (8.0)	b	---	---	Y (0.10)	A (2.0)
C.4	b	0.35	0.45	X (0.20)	B (3.0)	b	0.35	0.45	X (0.20)	B (3.0)

Anmerkungen

Harz a: EVATATE H2020 (Ethylen-Essigsäurevinylester-Copolymer, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd., Gehalt an Essigsäurevinylester: 15 Gew.-%).

Harz b: EVATATE D20 11 (Ethylen-Essigsäurevinylester-Copolymer, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd., Gehalt an Essigsäurevinylester: 5 Gew.-%).

Harz c: SUMIKATHENE F208-0 (Polyethylen niedriger Dichte, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.).

Harz d: SUMIKATHENE L FA201-0 (lineares Polyethylen geringer Dichte (Ethylen-Buten-1-Copolmyer), hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.).

Gehindertes Amin A: TINUVIN 622-LD (hergestellt von Ciba-Geigy).

Gehindertes Amin B: CHIMASORB 944-LD (hergestellt von Ciba-Geigy).

UV-Absorptionsmittel X: Sumisorb 1 30 (Hydroxybenzophenon-UV-Absorptionsmittel, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.).

UV-Absorptionsmittel Y: Sumisorb 300 (Hydroxybenzotriazol-UV-Absorptionsmittel, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.).

omo Chemical Co., Ltd.).

Anorganische Verbindung A: DHT-4A (synthetischer Hydrotalkit, hergestellt von KYOWA Chemical Industries, Ltd.).

5 Anorganische Verbindung B: SNOW MARK SP-10 (gemahlenes natürliches Siliciumdioxid, hergestellt von KINSEI MATEC).

Bezugsbeispiel 1

10 Zu dem Ethylen-Essigsäurevinylester-Copolymer EVATATE H 2020 wurden 0,3 Gew.-% der gehinderten Aminverbindung (A), 3,0 Gew.-% der Hydrotalkitverbindung DHT-4A, 0,1 Gew.-% des UV-Absorptionsmittels SUMISORB 130, 0,1 Gew.-% des Antioxidationsmittels (R), 1,4 Gew.-% Monostearinsäuremonoglycerinester und 0,6 Gew.-% Distearinsäurediglycerinester als Antinebelbildner und 0,2 Gew.-% Stearinsäureamid als Gleitmittel (jeweils Gew.-%, bezogen auf die gesamte Harzmasse) gegeben und 5 Minuten bei 130°C mit einem Banbury-Mischer geknetet. Dann wurde das Gemisch mit einem Granulator zerkleinert, wobei Pellets der

15 Masse erhalten wurden. Diese Masse wird als "Harzmasse (a)" bezeichnet.

Getrennt wurden zu dem Ethylen-Essigsäurevinylester-Copolymer EVATATE D 2011, 0,3 Gew.-% der gehinderten Aminverbindung (A), 0,1 Gew.-% des UV-Absorptionsmittels SUMISORB 130, 0,1 Gew.-% des Antioxidationsmittels (R), 1,4 Gew.-% Monostearinsäuremonoglycerinester und 0,6 Gew.-% Distearinsäurediglycerinester als Antinebelbildner und 0,2 Gew.-% Stearinsäureamid als Gleitmittel (jeweils Gew.-%, bezogen auf die

20 gesamte Harzmasse) gegeben und 5 Minuten bei 130°C mit einem Banbury-Mischer geknetet. Dann wurde das Gemisch mit einem Granulator zerkleinert, wobei Pellets der Masse erhalten wurden. Diese Masse wird als "Harzmasse (b)" bezeichnet.

Unter Verwendung der Harzmasse (a) als Masse einer Zwischenschicht und der Harzmasse (b) als Masse für Außenschichten, wurde eine laminierte Folie, umfassend die Zwischenschicht mit einer Dicke von 60 µm und

25 Außenschichten mit jeweils einer Dicke von 20 µm (Gesamtdicke 100 µm) mit einer Folien-Blasformvorrichtung hergestellt und dem Witterungstest unterzogen, ohne daß die Folie in die Lösung aus Calcium-Polysulfid getaucht wurde. Die Halbwertszeit der Witterungsbeständigkeit betrug 950 Stunden.

Bezugsbeispiel 2

30 Wie in Bezugsbeispiel 1, außer daß kein UV-Absorptionsmittel verwendet wurde, wurde eine laminierte Folie hergestellt und dem Witterungstest ohne Eintauchen der Folie in eine Lösung aus Calcium-Polysulfid unterzogen. Die Halbwertszeit der Witterungsbeständigkeit betrug 900 Stunden.

Wie aus den Ergebnissen in den Bezugsbeispielen 1 und 2 zu sehen ist, war, wenn die Folien anorganischem Schwefel nicht ausgesetzt waren, die Witterungsbeständigkeit der Folie, ungeachtet ob UV-Absorptionsmittel

35 vorhanden waren oder nicht, im wesentlichen gleich.

Wie aus dem Vergleich von Beispiel 1 und dem Vergleichsbeispiel zu sehen ist, erreichte, wenn die Folien anorganischem Schwefel ausgesetzt wurden, das UV-Absorptionsmittel eine starke Wirkung bei der Aufrechterhaltung der Witterungsbeständigkeit.

40

Patentansprüche

1. Polyolefinharzfolie, umfassend ein Polyolefinharz, eine gehinderte Aminverbindung, eine Hydrotalkitverbindung und ein UV-Absorptionsmittel.

45 2. Folie nach Anspruch 1, wobei die Menge der gehinderten Aminverbindung 0,02 bis 5 Gew.-%, die Menge der Hydrotalkitverbindung 0,1 bis 25 Gew.-% und die Menge des UV-Absorptionsmittels 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, beträgt.

3. Folie nach Anspruch 1, die eine mindestens zwei Schichten umfassende Mehrschichtstruktur aufweist.

50 4. Folie nach Anspruch 3, die drei Schichten umfaßt.

5. Folie nach Anspruch 2 oder 3, in der das Polyolefinharz mindestens ein Harz, ausgewählt aus Polyethylenen, Ethylen/ α -Olefin-Copolymeren und Ethylen/Essigsäurevinylester-Copolymeren, ist.

6. Folie nach Anspruch 5, in der das Polyolefinharz ein Polyethylen niedriger Dichte mit einer Dichte von höchstens 0,93 g/cm³ ist.

7. Verwendung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, als Abdeckfolie eines Gewächshauses oder Tunnels im geschützten Gartenbau, bei dem Erde und/oder Pflanzen mit anorganischem Schwefel behandelt werden.

8. Verwendung nach Anspruch 7, wobei der anorganische Schwefel in Form von Calcium-Polysulfid, Schwefelpulver, als hydratisierter Schwefel, Schwefelräuchererzeuger oder als Aerosol aus Calcium-Polysulfid eingesetzt wird.

9. Verwendung nach Anspruch 7 und 8, wobei die Folie zur Aufzucht von Pflanzen in einem Gewächshaus oder Tunnel für geschützten Gartenbau eingesetzt wird und die Erde und/oder Pflanzen mindestens einmal mit anorganischem Schwefel behandelt wird.

10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei die Pflanzen Obstbäume sind.

65 11. Verwendung nach Anspruch 9, wobei die Pflanzen Erdbeeren, Melonen, Wassermelonen, Gurken, Rosen oder Chrysanthemen sind.